#### (19) 世界知的所有権機関 国際事務局





(43) 国際公開日 2005 年10 月20 日 (20.10.2005)

**PCT** 

## (10) 国際公開番号 WO 2005/097896 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: **C08L 69/00,** C08K 3/34, 5/5393, C08L 27/18, 51/04, 71/02 // (C08L 69/00, 71:02)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2005/006601

(22) 国際出願日:

2005 年4 月4 日 (04.04.2005)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-113049 2004 年4 月7 日 (07.04.2004)

- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産 株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒 1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 永利 喜久男 (NAGATOSHI, Kikuo) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原 市姉崎海岸 1番地 1 Chiba (JP).

- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒 1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5番 2号 ブリデストン虎ノ門ビル 6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

─ 国際調査報告書

/続葉有/

- (54) Title: POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION AND MOLDINGS THEREOF
- (54) 発明の名称: ポリカーボネート樹脂組成物およびその成形体

(57) Abstract: A polycarbonate resin composition which comprises 100 parts by mass of a component consisting of (A) 50 to 95 % by mass of an aromatic polycarbonate resin and (B) 5 to 50 % by mass of a silicon-containing inorganic filler, (C) 0.5 to 5 parts by mass of a phosphonium sulfonate having a specific structure and (D) 0.05 to 3 parts by mass of a phosphoric mono- or di-ester having a polyoxyalkylene alkyl ether or polyoxyalkylene aryl ether group; and moldings of the composition. The composition and the moldings are excellent in the resistance to moisture absorption as well as in mechanical strengths, flame retardance and antistatic properties.

(57) 要約:

WO 2005/097896 A1

(A) 芳香族ポリカーボネート樹脂50~95質量%および(B) 珪素含有無機充填剤5~50質量%からなる成分100質量部当り、(C) 特定構造のスルホン酸ホスホニウム塩を0.5~5質量部および、(D) ポリオキシアルキレンアルキルエーテル又はポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテル基を持つリン酸モノあるいはジエステルを0.05~3質量部含有するポリカーボネート樹脂組成物およびその成形体である。吸湿性が低く、機械的強度、難燃性、帯電防止性に優れたポリカーボネート樹脂組成物およびその成形体を提供する。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

WO 2005/097896 1 PCT/JP2005/006601

## 明細書

ポリカーボネート樹脂組成物およびその成形体 技術分野

[0001] 本発明は、帯電防止性能を有するポリカーボネート樹脂組成物および成形体に関し、さらに詳しくは、難燃性、熱安定性を低下させることなく、流動性やハンドリング性、且つ耐衝撃性が改良され、優れた帯電防止性能を有するポリカーボネート樹脂組成物およびその成形体に関するものである。

# 背景技術

- [0002] OA機器、電気、電子機器のハウジングまたは部品として、タルク等の無機充填剤を配合したポリカーボネート樹脂と、ABSあるいはハイインパクトポリスチレンのアロイ系材料が重用されている。これらの材料に対しては大型成形品が成形できる流動性に加えて、高剛性、熱安定性、難燃性、耐衝撃性などが要求され、さらに、複写機などのハウジングでは埃付着のしない帯電防止性能が要求される。しかしながら、一般に帯電防止剤は、親水性のために吸湿しやすい。そのため、ポリカーボネート樹脂組成物の製造時のハンドリング性、射出成形時のペレットの吸湿防止など多岐に亙る課題があり、ポリカーボネート樹脂組成物の高機能化、易操作性が要求されている
- [0003] ポリカーボネート樹脂組成物に帯電防止性能を付与する方法としては、ポリカーボネート樹脂にアニオン系帯電防止剤としてスルホン酸ホスホニウム塩、スルホン酸系のアルカリ金属塩などを添加する方法が知られている(特許文献1~3)。

しかしながら、スルホン酸ホスホニウム塩は、吸湿性が低いが、衝撃強度が著しく低下するし、スルホン酸系のアルカリ金属塩は、帯電防止性が優れているが、親水性が高く吸湿性で、吸湿したものは固まり易く、ヘンシェルミキサーなどでブレンドしても均一に分散し難く、異物等を形成し易いという欠点がある。

なお、ポリカーボネート樹脂にタルク等の特定の無機充填剤を配合すると分子量が低下することは公知であり、さらに、特定構造のリン化合物を配合して分子量の低下を抑えることできるが(特許文献4)、帯電防止性には効果がない。

[0004] 特許文献1:特開昭64-14267号公報

特許文献2:特開2000-204193号公報

特許文献3:特開2000-63650号公報

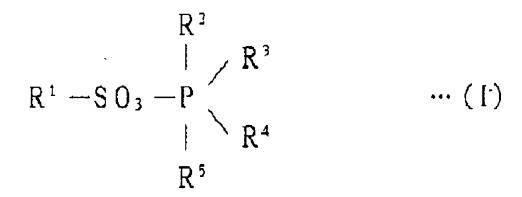
特許文献4:特開平2-283760号公報

発明の開示

[0005] 本発明は、このような状況下でなされたもので、吸湿性が低く、機械的強度、難燃性、帯電防止性に優れたポリカーボネート樹脂組成物およびその成形体を提供することを目的とするものである。

- [0006] 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ポリカーボネート樹脂と無機充填剤を配合した組成物に、特定のスルホン酸ホスホニウム塩と、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル鎖又はポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテル鎖を有するリン酸エステルを添加することにより、衝撃強度が著しく向上し、吸湿性が低く、かつ帯電防止性に優れたポリカーボネート樹脂組成物が得られることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。
- [0007] すなわち、本発明は、以下のポリカーボネート樹脂組成物およびその成形品を提供するものである。
  - (1) (A) 芳香族ポリカーボネート樹脂50~95質量%および(B) 珪素含有無機充填剤 5~50質量%からなる成分100質量部当り、
  - (C)一般式(I)で表わされるスルホン酸ホスホニウム塩を0.5~5質量部

[0008] [化1]



- [0009] [式中、 $R^1$ は炭素数 $1\sim 40$ のアルキル基、またはアリール基である。 $R^2\sim R^5$ は炭素数 $1\sim 10$ のアルキル基またはアリール基であり、これらは同じであっても、異なっていてもよい。]および、
  - (D) 一般式(II) で表わされるポリオキシアルキレンアルキルエーテル又はポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテル基を持つリン酸モノあるいはジエステルを0.0 5~3質量部

$$[R-O-(C_{n}H_{2n}O)_{m}]_{3-x}P(=O)-OH_{x}$$
 (II)

[Rは炭素数1~18のアルキル基または炭素数1~18のアルキル基を有する置換フェニル基を表わし、nは2または3を、mは4~55、xは1または2の整数をそれぞれ表わす。]

含有することを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。

- [0010] (2) 珪素含有無機充填剤が、タルク、ガラス繊維、マイカ、ゼオライト及びワラストナイトから選ばれる少なくとも1種である(1)のポリカーボネート樹脂組成物。
  - (3) さらに、(E)ハロゲン非含有リン酸エステル系難燃剤を、前記(A)および(B)からなる成分100質量部当り、1~30質量部含有する(1)または(2)のポリカーボネート樹脂組成物。
  - (4) さらに、(F)ゴム質重合体変性スチレン系樹脂を、前記(A)および(B)からなる成分100質量部当り、 $1\sim30$ 質量部含有する(1) $\sim$ (3)のいずれかのポリカーボネート樹脂組成物。

- (5) さらに、(G)コアシェルタイプグラフトゴム状弾性体を、前記(A)および(B)からなる成分100質量部当り、1~20質量部含有する(1)~(4)のいずれかのポリカーボネート樹脂組成物。
- (6) さらに、(H)フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンを、前記(A) および(B)からなる成分100質量部当り、0.05~2質量部含有する(1)~(5)のいずれかのポリカーボネート樹脂組成物。
- (7) (1)  $\sim$  (6) のいずれかのポリカーボネート樹脂組成物を成形した成形体。
- (8) OA機器、電気・電子機器もしくは家庭電化機器のハウジングまたはその部品である(7)のポリカーボネート樹脂成形体。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下に、本発明について、詳細に説明する。

まず、本発明のポリカーボネート樹脂組成物を構成する(A)成分である芳香族ポリカーボネート樹脂としては、その化学構造や製造法については特に制限はなく種々のものを用いることができる。例えば、二価フェノールとカーボネート前駆体との反応により製造される芳香族ポリカーボネート樹脂が好適に用いられる。

[0012] 上記の二価フェノールとしては、種々のものが用いられるが、例えば、2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4ーヒドロキシフェニル)メタン、1,1ービス(4ーヒドロキシフェニル)エタン、2,2ービス(4ーヒドロキシー3,5ージメチルフェニル)プロパン、4,4'ージヒドロキシジフェニル、ビス(4ーヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4ーヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4ーヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4ーヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4ーヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4ーヒドロキシフェニル)カトン、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコールなどが好適なものとして挙げられる。

これら二価フェノールの中でも、ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン、特に2,2ービス (4ーヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]が好ましい。そして、これらの二 価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい

[0013] また、上記のカーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カルボニルエステ

ル、またはハロホルメートなどを用いることができる。さらに具体的には、ホスゲン、二 価フェノールのジハロホーメート、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジ エチルカーボネートなどである。

- [0014] (A)成分の芳香族ポリカーボネート樹脂の化学構造は、その分子鎖が線状構造または環状構造もしくは分岐構造を有しているものを用いることができる。
  - このうち、分岐構造を有するポリカーボネート樹脂としては、分岐剤として、1, 1, 1 ートリス(4ーヒドロキシフェニル)エタン、α, α', α"ートリス(4ービドロキシフェニル) ー1, 3, 5ートリイソプロピルベンゼン、フロログルシン、トリメリット酸、イサチンビス(o ークレゾール)などを用いて製造したものが好ましく用いられる。また、このポリカーボネート樹脂として、テレフタル酸などの2官能性カルボン酸、またはそのエステル形成誘導体などのエステル前駆体を用いて製造されたポリエステルーカーボネート樹脂を用いることもできる。さらに、これら種々の化学構造を有するポリカーボネート樹脂の混合物を用いることもできる。
- [0015] これらポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、通常10,000~50,000、好ましくは13,000~35,000、さらに好ましくは15,000~25,000である。この粘度平均分子量(Mv)は、ウベローデ型粘度計を用いて、 $20^{\circ}$  における塩化メチレン溶液の粘度を測定し、これより極限粘度[ $\eta$ ]を求め、[ $\eta$ ]=1.23×10 $^{\circ}$  Mv $^{0.83}$ の式により算出した値である。このようなポリカーボネート樹脂の分子量の調節には、フェノール、 $\eta$ -tert-ブチルフェノール、 $\eta$ -tert-オクチルフェノール、 $\eta$ -クミルフェノール、 $\eta$ -クミルフェノール、 $\eta$ -クミルフェノールなどが用いられる。
- [0016] さらに、(A)成分のポリカーボネート樹脂として、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体を用いることができる。この共重合体は、例えば、ポリカーボネートオリゴマーと、末端に反応性基を有するポリオルガノシロキサンとを、塩化メチレンなどの溶媒に溶解させ、これに二価フェノールの水酸化ナトリウム水溶液を加え、トリエチルアミンなどの触媒を用いて界面重縮合反応することにより製造することができる。この場合のポリオルガノシロキサン構造部分としては、ポリジメチルシロキサン構造、ポリジエチレンシロキサン構造、ポリメチルフェニルシロキサン構造ポリジフェニルシロキサン構造を有するものが好適に用いられる。

[0017] また、このポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体としては、そのポリカーボネート部分の重合度が3~100であり、ポリオルガノシロキサン部分の重合度が2~500程度であるものが好適に用いられる。

このポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体におけるポリオルガノシロキサン部分の含有割合としては、0.5~30質量%、好ましくは1~20質量%であるものが好適である。

このポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体の粘度平均分子量は、5,000~100,000、好ましくは10,000~30,000であるものが好適に用いられる。

- [0018] (B)成分の珪素含有無機充填剤としては、珪素を含有した無機充填剤であれば特に限定されないが、タルク、ガラス繊維、マイカ、ゼオライトまたはワラストナイトが好適に用いられる。タルクはマグネシウムの含水珪酸塩鉱物であり、天然のものであっても合成されたものであってもよいが、色相等の点で不純物である酸化鉄の含有量が3質量%以下のものが好ましい。
- [0019] 上記のマイカとしては、白雲母、金雲母、黒雲母、人造雲母等いずれも使用できる。ワラストナイトは、実質的に化学式 $CaSiO_3$ で表され、通常 $SiO_2$ が約50質量%、CaOが約47質量%、その他 $Fe_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ を含んでおり、ワラストナイト原石を粉砕及び分級したものをいう。タルク、マイカ、ワラストナイトの平均粒径としては、作業性や得られる成形体の外観の点から、好ましい粒径は0.  $1\sim 100~\mu$  m、より好ましくは0.  $1\sim 50~\mu$  mの範囲である。
- [0020] ガラス繊維としては、含アルカリガラス、低アルカリガラス、無アルカリガラス等を原料としたいずれをも好適に用いることができる。このガラス繊維の長さは、好ましくは0. $1\sim8$ mm、より好ましくは0. $3\sim6$ mmの範囲にあるものであって、繊維径は0. $1\sim30\,\mu$  m、好ましくは0. $5\sim25\,\mu$  mの範囲である。これらのガラス繊維の形態は、特に制限はなく、例えば、ロービング、ミルドファイバー、チョップドストランドなどいずれの形態のものも使用できる。
- [0021] ゼオライトは結晶性のアルミノ珪酸塩であり、天然または合成品のいずれも使用できる。その平均粒径としては0.1~5μmの範囲のものが好ましい。

上記の玤素含有無機充填剤は、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング

剤などの表面処理剤で処理されていてもよい。前記シラン系カップリング剤としては、 例えばエポキシ系シラン、アミノ系シラン、ビニル系シランなどを挙げることができる。 また、チタネート系カップリング剤としては、例えばモノアルコキシ型、キレート型、コ ーディネート型などのものを挙げることができる。

これら珪素含有無機充填剤の中でも、その形態が板状であるタルクが特に好ましい。さらに、その平均粒径が0.2~20μmであるものが特に好適に用いられる。

- [0022] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物の(A)および(B)からなる成分は、(A)芳香族ポリカーボネート樹脂50~95質量%、好ましくは、70~95質量%、(B)珪素含有無機充填剤5~50質量%、好ましくは、5~30質量%からなる。ここで、(A)成分のポリカーボネート樹脂を50質量%以上とすることにより、ポリカーボネート樹脂が本来的に有する耐熱性や、機械的強度を充分に維持され、(B)成分の珪素含有無機充填剤を5質量%以上とすることにより剛性などが改善される。
- [0023] 本発明においては、(C)成分として、一般式(I)で表わされるスルホン酸ホスホニウム塩を用いる。

[0024] [化2]

[0025] 式中、 $R^1$ は炭素数 $1\sim 40$ のアルキル基、またはアリール基である。 $R^2\sim R^5$ は炭素数 $1\sim 10$ のアルキル基またはアリール基であり、これらは同じであっても、異なっていてもよい。

 $R^1$ のアルキル基としては、炭素数 $1\sim15$ のアルキル基が好ましく、特に、ヘキシル基、ドデシル基等が好ましく挙げられる。 $R^2\sim R^5$ のアルキル基としては、炭素数 $1\sim5$ 

WO 2005/097896 8 PCT/JP2005/006601

のアルキル基が好ましく、特に、プロピル基、ブチル基等が好ましく挙げられる。アリール基としてはフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

[0026] 上記式(I)で表わされる化合物としては具体的には、ヘキシルスルホン酸テトラメチ ルホスホニウム塩、ヘキシルスルホン酸テトラエチルホスホニウム塩、ヘキシルスルホ ン酸テトラブチルホスホニウム塩、ヘキシルスルホン酸テトラヘキシルホスホニウム塩 、ヘキシルスルホン酸テトラオクチルホスホニウム塩、オクチルスルホン酸テトラメチル ホスホニウム塩、オクチルスルホン酸テトラエチルホスホニウム塩、オクチルスルホン 酸テトラブチルホスホニウム塩、オクチルスルホン酸テトラヘキシルホスホニウム塩、オ クチルスルホン酸テトラオクチルホスホニウム塩、デシルスルホン酸テトラメチルホスホ ニウム塩、デシルスルホン酸テトラエチルホスホニウム塩、デシルスルホン酸テトラブ チルホスホニウム塩、デシルスルホン酸テトラヘキシルホスホニウム塩、デシルスルホ ン酸テトラオクチルホスホニウム塩、ドデシルスルホン酸テトラメチルホスホニウム塩、 ドデシルスルホン酸テトラエチルホスホニウム塩、ドデシルスルホン酸テトラブチルホ スホニウム塩、ドデシルスルホン酸テトラヘキシルホスホニウム塩、ドデシルスルホン 酸テトラオクチルホスホニウム塩、ヘキサデシルスルホン酸テトラメチルホスホニウム 塩、ヘキサデシルスルホン酸テトラエチルホスホニウム塩、ヘキサデシルスルホン酸 テトラブチルホスホニウム塩、ヘキサデシルスルホン酸テトラヘキシルホスホニウム塩 、ヘキサデシルスルホン酸テトラオクチルホスホニウム塩、ベンゼンスルホン酸テトラメ チルホスホニウム塩、ベンゼンスルホン酸テトラエチルホスホニウム塩、ベンゼンスル ホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ベンゼンスルホン酸テトラヘキシルホスホニウム 塩、ベンゼンスルホン酸テトラオクチルホスホニウム塩、トルエンスルホン酸テトラメチ ルホスホニウム塩、トルエンスルホン酸テトラエチルホスホニウム塩、トルエンスルホン 酸テトラブチルホスホニウム塩、トルエンスルホン酸テトラヘキシルホスホニウム塩、ト ルエンスルホン酸テトラオクチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラメ チルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラエチルホスホニウム塩、ドデ シルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テ トラヘキシルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラオクチルホスホニウム 塩等が挙げられる。

- [0027] (C)成分の一般式(I)で表わされるスルホン酸ホスホニウム塩の使用量は、前記(A)および(B)からなる樹脂成分100質量部に対して、0.5~5質量部、好ましくは0.8~3質量部、より好ましくは1~2質量部である。一般式(I)で表わされるスルホン酸ホスホニウム塩の使用量を0.5~5質量部とすることにより物性低下せずに充分な帯電防止性が得られる。なお、一般式(I)で表わされるスルホン酸ホスホニウム塩はスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸金属塩に比較して吸湿性が小さく、ハンドリング性に優れている。
- [0028] また、本発明においては、(D)成分として一般式(II)で表わされるポリオキシアルキレンアルキルエーテル又はポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテル基を持つリン酸モノあるいはジエステルを用いる。

$$[R-O-(C_{n}H_{2n}O)_{m}]_{3-x}P(=O)-OH_{x}$$
 (II)

上式において、Rは炭素数1~18のアルキル基または炭素数1~18のアルキル基を有する置換フェニル基を表わし、nは2または3を、mは4~55、xは1または2の整数をそれぞれ表わす。

[0029] ここで用いられるポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステルまたはポリオキシアルキレンアルキルアリルエーテルリン酸エステルとしては、例えばポリオキシエチレン(mは4~10)オクチルエーテルリン酸エステル(xは1または2)、ポリオキシエチレン(mは4~10)ゲールエーテルリン酸エステル(xは1または2)、ポリオキシエチレン(mは4~10)デシルエーテルリン酸エステル(xは1または2)、ポリオキシエチレン(mは4~10)ドデシルエーテルリン酸エステル(xは1または2)、ポリオキシエチレン(mは4~0010)トリデシルエーテルリン酸エステル(xは1または2)、ポリオキシエチレン(mは5~55)オクチルフェニルエーテルリン酸エステル(xは1または2)、ポリオキシエチレン(mは5~55)ゲールフェニルエーテルリン酸エステル(xは1または2)、ポリオキシエチレン(mは5~55)ドデシルフェニルエーテルリン酸エステル(xは1または2)、ポリオキシプロピレン(mは4~10)オクチルエーテルリン酸エステル(xは1または2)、ポリオキシプロピレン(mは4~10)ゲーシルエーテルリン酸エステル(xは1または2)、ポリオキシプロピレン(mは4~10)ゲーシルエーテルリン酸エステル(xは1または2)、ポリオキシプロピレン(mは4~10)ゲーシルエーテルリン酸エステル(xは1または2)、ポリオキシプロピレン(mは4~10)ゲーシルエーテルリン酸エステル(xは1または2)、ポリオキプロピレン(mは4~10)ゲーシルエーテルリン酸エステル(xは1または2)、ポリオキプロピレン(mは4~10)ゲーシルエーテルリン酸エステル(xは1または2)、ポリオキプロピレン(mは4~10)ゲーシルエーテルリン酸エステル(xは1または2)、ポリオキプロピレン(mは4~10)ゲーシルエーテルリン酸エステル(xは1また

は2)、ポリオキシプロピレン(mは4~の10)トリデシルエーテルリン酸エステル(xは1または2)、ポリオキプロピレン(mは5~55)オクチルフェニルエーテルリン酸エステル(xは1または2)、ポリオキシプロピレン(mは5~55)ノニルフェニルエーテルリン酸エステル(xは1または2)、ポリオキシプロピレン(mは5~55)ドデシルフェニルエーテルリン酸エステル(xは1または2)、ポリオキシプロピレン(mは5~55)ドデシルフェニルエーテルリン酸エステル(xは1または2)等が挙げられるが、この内ポリオキシエチレン(mは4~10)トリデシルエーテルリン酸エステル(xは1または2)または/およびポリオキシプロピレン(mは4~10)トリデシルエーテルリン酸エステル(xは1または2)または/およびポリオキシプロピレン(mは4~10)トリデシルエーテルリン酸エステル(xは1または2)または/およびポリオキシプロピレン(mは5~55)ノニルフェニルエーテルリン酸エステル(xは1または2)が望ましい。

- [0030] (D)成分の一般式(II)で表わされるポリオキシアルキレンアルキルエーテル又はポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテル基を持つリン酸モノあるいはジエステルの使用量は、前記(A)および(B)からなる樹脂成分100質量部に対して、0.05~3質量部、好ましくは0.1~2質量部、より好ましくは0.1~1.5質量部である。0.05質量部以上とすることにより物性の改良効果が得られ、3質量部以下とすることにより、衝撃強度の低下を避けることができる。
- [0031] (E)成分のハロゲン非含有リン酸エステル系難燃剤としては、たとえば、次式(III) で示されるリン酸エステル系化合物がある。

[0032] [4H3]

$$R^{8} O = P = \begin{bmatrix} O & R^{6} & & & \\ &$$

[0033] ここで、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ は、それぞれ独立して、水素原子または有機基を表し、Xは2価以上の有機基を表し、 $R^8$ は、 $R^9$ は、それぞれ独立して、水素原子または有機基を表し、 $R^8$ は なったは1であり、 $R^8$ は2価以上の整数であり、 $R^8$ は2価以上の整数を表す。

式(III)において、有機基とは、置換されていても、いなくてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基などである。また置換されている場合の置換基としては、ア

ルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基などがある。さらに、これらの置換基を組み合わせた基であるアリールアルコキシアルキル基など、またはこれらの置換基を酸素原子、窒素原子、イオウ原子などにより結合して組み合わせたアリールスルホニルアリール基などを置換基としたものなどがある。

- [0034] また、式(III)において、2価以上の有機基Xとしては、上記した有機基から、炭素原子に結合している水素原子の1個以上を除いてできる2価以上の基を意味する。たとえば、アルキレン基、(置換)フェニレン基、多核フェノール類であるビスフェノール類から誘導されるものである。好ましいものとしては、ビスフェノールA、ヒドロキノン、レゾルシノール、ジフエニルメタン、ジヒドロキシジフェニル、ジヒドロキシナフタレン等から誘導されるものがある。
- [0035] (E)成分のハロゲン非含有リン酸エステル系難燃剤としては、モノマー、オリゴマー、ポリマーあるいはこれらの混合物であってもよい。具体的には、トリメチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、トリ(2ーエチルへキシル)ホスフェート、ジイソプピルフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、トリナブチルホスフェート、ビスフェノールAビスホスフェート、ヒドロキノンビスホスフェート、レゾルシンビスホスフェート、レゾルシノールージフェニルホスフェート、トリオキシベンゼントリホスフェート、クレジルジフェニルホスフェートなどを例示できる。
- [0036] (E)成分のハロゲン非含有リン酸エステル系難燃剤として好適に用いることができる市販のハロゲン非含有リン酸エステル化合物としては、たとえば、大八化学工業株式会社製の、TPP[トリフェニルホスフェート]、TXP[トリキシレニルホスフェート]、CR 733S[レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)]、CR741[ビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)]、PX200[1,3-フェニレンーテスラキス(2,6-ジメチルフェニル)リン酸エステル、PX201L[1,4-フェニレンーテトラキス(2,6-ジメチルフェニル)リン酸エステル、PX202[4,4'ービフェニレンーテスラキス)2,6ージメチルフェニル)リン酸エステルなどを挙げることができる。

- [0037] ここで、(E)成分のハロゲン非含有リン酸エステル系難燃剤の含有量は、前記(A) および(B)からなる成分100質量部に対して、1~30質量部、好ましくは、5~25質量部、特に、10~15質量部である。ここで、1質量部以上とすることにより難燃性が得られ、30質量部以下とすることにより、耐熱性の低下や衝撃強度の低下を避けることができる。
- [0038] (F)成分のゴム質重合体変性スチレン系樹脂としては、少なくともスチレン系単量体がゴム質重合体にグラフト重合した耐衝撃性スチレン系樹脂が好ましい。このゴム質重合体変性スチレン系樹脂としては、たとえば、ポリブタジエンなどのゴム質重合体にスチレンが重合した耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、ポリブタジエンにアクリロニトリルとスチレンとが重合したABS樹脂、ポリブタジエンにメタクリル酸メチルとスチレンが重合したMBS樹脂などがあり、ゴム質重合体変性スチレン系樹脂は、二種以上を併用することができるとともに、前記のゴム未変性でありスチレン系樹脂との混合物としても使用できる。
- [0039] ゴム質重合体変性スチレン系樹脂中のゴム質重合体の含有量は、例えば2~50質量%、好ましくは、5~30質量%である。ゴム質重合体の割合が2質量%以上とすることにより耐衝撃性が得られ、また、50質量%以下とすることにより、熱安定性の低下や、溶融流動性の低下、ゲルの発生、着色などの問題を避けることができる。上記ゴム質重合体の具体例としては、ポリブタジエン、アクリレートおよび/またはメタクリレートを含有するゴム質重合体、スチレン・ブタジエン・スチレン(SBS)ゴム、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、ブタジエン・アクリルゴム、イソプレンゴム、イソプレン・スチレンゴム、イソプレン・アクリルゴム、エチレン・プロピレンゴム等が挙げられる。このうち、特に好ましいものはポリブタジエンである。ここで用いるポリブタジエンは、低シスポリブタジエン(例えば1,2ービニル結合を1~30モル%、1,4ーシス結合を30~42モル%含有するもの)、高シスポリブタジエン(例えば1,2ービニル結合を20モル%以下、1,4ーシス結合を78モル%以上含有するもの)のいずれを用いてもよく、また、これらの混合物であってもよい。
- [0040] (F)成分のゴム質重合体変性スチレン系樹脂の含有量は、前記(A)および(B)からなる樹脂成分100質量部に対して、1~30質量部、好ましくは、10~20質量部で

ある ここで 1質量部以上とすることにより 流動性が向上し 30質量部以下とするこ

13

WO 2005/097896

ある。ここで、1質量部以上とすることにより、流動性が向上し、30質量部以下とすることにより、難燃性の低下及び衝撃強度の低下が抑制される。

PCT/JP2005/006601

- [0041] (G)コアシェルタイプグラフトゴム状弾性体としては、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン・ブタジエン・スチレン(SBS)ゴム、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、ブタジエン・アクリルゴム、イソプレン・スチレンゴム、イソプレン・アクリルゴム、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエンゴム、シロキサンゴム等が挙げられる。
- [0042] コアシェルタイプとは、コア(芯)とシェル(殻)から構成される2層構造を有しており、 コア部分は軟質なゴム状態であって、その表面のシェル部分は硬質な樹脂状態であ り、弾性体自体は粉末状(粒子状態)のものである。このゴム状弾性体は、ポリカーボ ネート樹脂と溶融ブレンドした後も、その粒子状態は、大部分がもとの形態を保って いる。配合されたゴム状弾性体の大部分がもとの形態を保っていることにより、表層剥 離を起こさない効果が得られる。
- [0043] このコアシェルタイプグラフトゴム状弾性体としては、種々なものを挙げることができる。 市販のものとしては、例えばハイブレンB621(日本ゼオン株式会社製)、EXL-2603(ローム・アンド・ハース・ジャパン株式会社製)、メタブレンW529、メタブレンS2001、メタブレンC223、メタブレンB621(三菱レイヨン株式会社製)等が挙げられる。
- [0044] これらの中で、例えば、アルキルアクリレートやアルキルメタクリレート、ジメチルシロキサンを主体とする単量体から得られるゴム状重合体の存在下に、ビニル系単量体の1種または2種以上を重合させて得られるものが挙げられる。ここで、アルキルアクリレートやアクリルメタクリレートとしては、C2~C1アルキル基を有するものが好適である。具体的には、例えばエチルアクリレート、ブチルアクリレート、2ーエチルヘキシルアクリレート、nーオクチルメタクリレート等が挙げられる。これらのアルキルアクリレート類を主体とする単量体から得られるゴム状弾性体としては、アルキルアクリレート類70質量%以上と、これと共重合可能な他のビニル系単量体、例えばメチルメタクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン等30質量%以下とを反応させて得られる重合体が挙げられる。なお、この場合、ジビニルベンゼン、エチレンジメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等の多官能性単量体を架橋剤として適

宜添加して反応させてもよい。

- [0045] ゴム状重合体の存在下に反応させるビニル系単量体としては、例えば、スチレン、αーメチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸エステル等が挙げられる。これらの単量体は、1種または2種以上を組み合わせて用いてもよいし、また、他のビニル系重合体、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物や、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル化合物等と共重合させてもよい。この重合反応は、例えば塊状重合、懸濁重合、乳化重合などの各種方法によって行うことができる。特に、乳化重合法が好適である。
- [0046] このようにして得られるコアシェルタイプグラフトゴム状弾性体は、前記ゴム状重合体を20質量%以上含有していることが好ましい。このようなコアシェルタイプグラフトゴム状弾性体としては、具体的には60~80質量%のnーブチルアクリレートと、スチレン、メタクリル酸メチルとのグラフト共重合体などのMAS樹脂弾性体が挙げられる。中でも、ポリシロキサンゴム成分が5~95質量%とポリアクリル(メタ)アクリレートゴム成分95~5質量%とが、分離できないように相互に絡み合った構造を有する、平均粒子径が0.01~1μm程度の複合ゴムに少なくとも一種のビニル単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体がある。この共重合体は、それぞれのゴム単独でのグラフト共重合体よりも耐衝撃改良効果が高い。この複合ゴム系グラフト共重合体は、市販品としての、三菱レーヨン株式会社製メタブレンS-2001などとして、入手できる。
- [0047] (H)成分のフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンは、フルオロエチレン構造を含む重合体、共重合体であり、たとえば、テトラフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレンーへキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ素を含まないエチレン系モノマーとの共重合体である。ポリテトラフルオロエチレンとフッ素を含まないエチレン系モノマーとの共重合体である。ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の平均分子量は、500,000以上であることが好ましく、特に好ましくは500,000~10,000,000である。ポリテトラフルオロエチレンとしては、現在知られているすべての種類のものを用いることができる。
- [0048] なお、ポリテトラフルオロエチレンのうち、フィブリル形成能を有するものを用いると、

さらに高い溶融滴下防止性を付与することができる。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン(PTFE)には特に制限はないが、例えば、ASTM規格において、タイプ3に分類されるものが挙げられる。その具体例としては、例えばテフロン6-J(三井・デュポンフロロケミカル株式会社製)、ポリフロンD-1、ポリフロンF-103、ポリフロンF201(ダイキン工業株式会社製)、CD076(旭硝子フロロポリマーズ株式会社製)等が挙げられる。

- [0049] また、上記タイプ3に分類されるもの以外では、例えばアルゴフロンF5(モンテフルオス株式会社製)、ポリフロンMPA、ポリフロンFA-100(ダイキン工業株式会社製)等が挙げられる。これらのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。上記のようなフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン(PTFE)は、例えばテトラフルオロエチレンを水性溶媒中で、ナトリウム、カリウム、アンモニウムパーオキシジスルフィドの存在下で、1~100psiの圧力下、温度0~200℃、好ましくは20~100℃で重合させることによって得られる。
- [0050] ここで、(H)成分のフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンの含有量は、前記(A)および(B)からなる樹脂100質量部に対して、0.05~2質量部、好ましくは、0.1~0.5質量部である。ここで、0.05質量部以上とすることにより目的とする難燃性における溶融滴下性が得られ、2質量部以下とすることにより、耐衝撃性、成形品外観に悪影響を避けることができる。したがって、それぞれの成形品に要求される難燃性の程度、たとえば、UL-94のV-0、V-1、V-2などにより他の含有成分の使用量などを考慮して適宜決定することができる。
- [0051] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、前述の必須成分及び任意成分とともに、 熱可塑性樹脂に常用されている添加剤成分を必要により添加含有させることができ る。例えば、フェノール系、リン系、イオウ系酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系やベン ゾフェノン系の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系の光安定剤(耐候剤)、抗菌剤、相 溶化剤、着色剤(染料、顔料)等が挙げられる。添加剤成分の配合量は、本発明のポ リカーボネート樹脂組成物の特性が維持される範囲であれば特に制限はない。
- [0052] 次に、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の製造方法について説明する。本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、前記の各成分(A)、(B)、(C)及び(D)成分を

前記割合で、さらに必要に応じて用いられる、(E)、(F)、(G)及び(H)の任意成分を前記配合割合で、さらには他の成分を適当な割合で配合し、混練することにより得られる。このときの配合および混練は、通常用いられている機器、例えばリボンブレンダー、ドラムタンブラーなどで予備混合して、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、単軸スクリュー押出機、二軸スクリュー押出機、多軸スクリュー押出機、コニーダ等を用いる方法で行うことができる。混練の際の加熱温度は、通常240~300℃の範囲で適宜選択される。なお、ポリカーボネート樹脂とスチレン系樹脂以外の含有成分は、あらかじめ、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂と溶融混練、すなわちマスターバッチとして添加することもできる。

- [0053] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、上記の溶融混練成形機、あるいは、得られたペレットを原料として、射出成形法、射出圧縮成形法、押出成形法、ブロー成形法、プレス成形法、真空成形法、発泡成形法などにより各種成形品を製造することができる。しかし、上記溶融混練方法により、ペレット状の成形原料を製造し、ついで、このペレットを用いて、射出成形、射出圧縮成形による射出成形品の製造に特に好適に用いることができる。なお、射出成形方法としては、外観のヒケ防止のため、あるいは軽量化のためのガス注入成形を採用することもできる。
- [0054] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物から得られる射出成形体(射出圧縮を含む) としては、複写機、ファクス、テレビ、ラジオ、テープレコーダー、ビデオデッキ、パソコ ン、プリンター、電話機、情報端末機、冷蔵庫、電子レンジなどのOA機器、電気・電 子機器、家庭電化機器のハウジウングや各種部品、さらには、内装等の自動車部品 、自動車外板など他の分野にも用いられる。

## 実施例

[0055] 次に、本発明を実施例により、更に詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、性能評価は、下記の測定方法に従って行なった。

- (1)曲げ弾性率: ASTM D-790に準拠して測定した。
- (2) IZOD衝撃強度: ASTM D-256に準拠して測定した。
- [0056] (3) 埃付着試験:

射出成形機(東芝機械(株)製 IS-100EN 樹脂温度240℃)にて、150×150×2mmの平板を成形した。20mm間隔でホルダーに該平板を保持させて、室内で2週間放置して、埃の付着状況を目視にて観察し以下の評価を行った。

- ◎ 埃付着なし、○ 僅かに付着あり、△ ある程度の付着があり、× 全面に濃く付着した。
- (4) UL燃焼試験: UL-94に準拠して測定した。

#### [0057] (5)水分吸着量:

ペレット100gをガラス瓶にとり(各サンプル毎に4個採取)、120℃のオーブンで15時間乾燥した。オーブンから取り出して直ちに蓋をして密閉し、0時間の測定試料とした。2時間、6時間、24時間放置後のサンプルはオーブンから取り出して同様に直ちに蓋をして、温度23℃、湿度50%に調整された試験室に搬入した。ペレットをアルミホイルで作成した100×100×20mmの簡易バットに移して、放置した。所定の時間経過後、再びガラス瓶に戻して密閉し水分測定に供した。水分測定は230℃に加熱してカール・フィッシャー法にて測定した。

### [0058] 実施例1~13、比較例1~11

(A)~(H)成分を、第1~3表に示す配合量で各成分を配合し、スーパーフロータ (川田製作所製 SFC-50)で攪拌混合した。その混合物を二軸押出機(東芝機械 (株)製 TEM-35 樹脂温度260℃)で混練してペレットを作製した。

得られたペレットを80℃で5時間乾燥して射出成形機(東芝機械(株)製 IS-100EN 樹脂温度240℃)で試験片を作成し、上記(1) $\sim$ (4)の性能評価を行った。結果を第 $1\sim3$ 表に示す。

なお、全ての実施例、比較例において、酸化防止剤としてイルガノックス1076(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製)0.1質量部を配合した。

また、実施例10および比較例11においては、上記(5)の方法により水分吸着量の 測定を行った。結果を第4表に示す。

- [0059] (A)~(H)成分に用いた材料は以下の通りである。
  - (A)PC:FN1900A(出光石油化学(株)製、粘度平均分子量19000)
  - (B)B-1:タルク(TP-A25、富士タルク(株)製)

B-2:ワラストナイト

(NYGLOS-5、NYCO MINERALS INC. 製)

B-3:マイカ(雲母)A-41((株)山口雲母工業所製)

[0060] (C)スルホン酸ホスホニウム塩

C-1:ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩 (竹本油脂(株)製 IPS101)

- C-2:ステアリルスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩
- C-3:オクチルスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩
- C-4:ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(比較例用) (アニオン系帯電防止剤、アルコール不溶分:0.1質量%)
- [0061] (D)ポリオキシアルキレンアルキルリン酸エステル
  - D-1:アデカコール CS-141E (旭電化工業(株)製) (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルを有するリン酸エステル、比重 1.12、成分:ポリオキシエチレンノニルフェニル 5~10%、

ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルリン酸エステル 90%以上)

- D-2: ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸エステル (一般式(II)において、mは4~10、xは1または2)
- D-3:ポリオキシプロピレントリデシルエーテルリン酸エステル (一般式(II)において、mは4~10、xは1または2)
- D-4: リン酸(比較例用)
- [0062] (E)ハロゲン非含有リン酸エステル難燃剤:CR-741(大八化学工業(株)製)
  - (F)ゴム質重合体変性スチレン系樹脂:IT44(出光石油化学(株)製)
  - (G)コアシェルタイプグラフトゴム状弾性体:EXL-2603

(ローム・アンド・ハース・ジャパン(株)製)

(H)ポリテトラフルオルエチレン:CD076

(旭硝子フルオロポリマーズ(株)製)

[0063] 第1~3表から明らかなように、本発明の実施例では、IZOD衝撃試験が大きく、また、埃付着が殆どない。

比較例10は、リン酸エステルの代わりにリン酸を用いたものであるが、埃付着試験 の結果から帯電防止性能が劣っていることが分かる。

比較例11は、スルホン酸ホスホニウム塩の代わりにスルホン酸ナトリウムを用いた場合であり、第4表から、水分吸収量が大きいことが分かる。

[0064] [表1]

第1表

			4						
		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
(配合量:質量部)									
(A) PC	FN1900A	90	06	06	90	90	90	06	70
(B) 無機充填剤			1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	) 0 0 1 1 1 1 1					
B–1 <i>ዓ</i> ルク	TP-A25	10	1		10	0.	10		30
B–2 ባ <del>ን</del> አኑታ ተ	NYGLOS 5		10						
B–3 マイカ	A-41			10					
<b>승</b> 칾		100	100	100	100	100	100	10	100
(C)带電防止剤	C-1	1.2	1.2	1.2			1.2	1.2	2
(スルホン酸ホスホニウム塩)	C-2			1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	1.2		 		
	C-3					1.2			
(D)リン酸エステル	D-1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4			
	D-2						0.4		
	D-3							0.4	
(E)リン系難燃剤	CR-741								
(F)スチレン系樹脂	IT44								
(G)1,4 状弹性体	EXL2603								
(H)テトラフルオロエチレン	CD076								
(性能評価)									
曲げ弾性率	MPa	3800	3400	4100	3700	3700	3800	3800	5500
IZOD衝擊強度	KJ/m2	12	7	10	11	11	12	=	6
埃付着試験		0	0	0	0	0	0	0	0

[0065] [表2]

比較例3 1.2 4000 9 100 8 ◁ 2 比較例2 3300 100 1.2 2 90 ◁ 7 比較例1 3700 100 90 의 7. ◁ က 実施例13 4000 100 9.0 0.4 15 5 28 0 85 14 実施例12 3200 8 9.0 0.4 85 5 25 5 0 来指函11 3500 <u></u> 8 85 0.6 7 15 82 5 0 ~ 実施例10 3500 <u>-</u> 100 9.0 2 8 83 5 0 実施例9 3700 8 8.0 8 90 의 0 NYGLOS 5 EXL2603 FN1900A TP-A25 CR-741 CD076 KJ/m2 IT44 МРа A-41 C-2 C-3 D-2 D-3 (スルホン酸ホスホニウム塩) (配合量:質量部) H)テトラフルオロエチレン G)7.4状弹性体 (B) 無機充填剤 F)スチレン系樹脂 IZOD衝擊強度 C)带電防止剤 E)リン系難燃剤 D)リン酸エステル UL 燃焼試験 埃付着試験 曲げ弾性率 (性能評価) B-1 91\(\mu\) B-3 74h A) PC

[0066] [表3]

比較例11 3000 아 > 100 0.4 14 5 ္က 82 15 0 2 比較例10 3100 <u>-</u> 8 0.4 잃 15 85 5 1.7 14 4 比較例9 3800 0-> 8 0.4 1.7 15 82 5 ◁ 比較例8 3200 9 8 1.7 5 0.4 13 85 2 4 比較例7 3200 100 0.4 의 9 90 × 7 比較例6 3000 100 8 9 4 0 စ 5 比較例5 第3表 100 1.2 90 10 က ◁ 比較例4 001 1.2 9 ᆀ 90 က FN1900A **NYGLOS 5** EXL2603 TP-A25 CR-741 CD076 KJ/m2 IT44 MPa A-41 <del>၂</del> <del>7-</del>5 0-4 7 (スルホン酸ホスホニウム塩) (スルホン酸ナトリウム) (配合量:質量部) H)テトラフルオロエチレン G)ゴム状弾性体 F)スチレン系樹脂 (B) 無機充填剤 B-2 ባラストナイト ZOD衝擊強度 C)帯電防止剤 Eリリン系難燃剤 (D)リン酸エステル UL 燃焼試験 埃付着試験 曲げ弾性率 (性能評価) B-1 411/1 B-3 747 A) PC ツ酸 合計

[0067] [表4]

第4表

水分吸着量(μg/g)	実施例10	比較例11
O時間	100	160
2時間	400	620
6時間	610	930
24時間	980	1600

## 産業上の利用可能性

[0068] 本発明においては、(A)ポリカーボネート樹脂と(B)珪素含有無機充填剤を配合した組成物に、帯電防止剤として(C)スルホン酸ホスホニウム塩を添加すると、IZOD 衝撃強度は無添加のものより低下する。(D)ポリオキシアルキレンアルキルエーテル又はポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテル基を持つリン酸エステルを添加すると、衝撃強度はスルホン酸ホスホニウム塩を添加しただけの場合と比較して著しく向上する。

また、(C)スルホン酸ホスホニウム塩と(D)ポリオキシアルキレンアルキルエーテル 又はポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテル基を持つリン酸エステルを併用 することにより、帯電防止性はスルホン酸ホスホニウム塩単独の場合より優れており、 帯電防止性に相乗効果があることが確認される。これに(E)ハロゲン非含有リン酸エステルを添加しても難燃性が維持されている。

[0069] さらに、スルホン酸ナトリウムを添加した組成物と(C)スルホン酸ホスホニウム塩を添加した組成物のペレットの吸水性を比較した結果では、後者の吸水率は前者の60%程度であり吸湿性が低いことが確認される。従って(C)スルホン酸ホスホニウム塩はスルホン酸ナトリウムより吸湿性が低くハンドリング性に優れる。

また、難燃剤として(E)ハロゲン非含有リン酸エステル、さらには(H)フルオロオレフィン系樹脂を含有させることにより、すぐれた成形性、耐衝撃性などの物性を維持しつつ、難燃性を付与できる。さらに、(G)コアシェルタイプグラフトゴム状弾性重合体や、無機充填剤を用いることにより、成形品に要求される耐衝撃性、剛性、耐熱

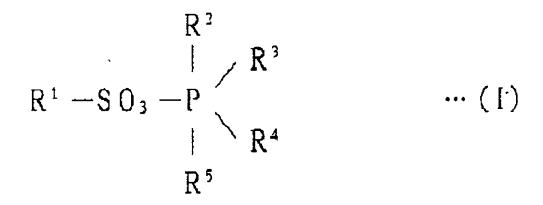
WO 2005/097896 24 PCT/JP2005/006601

性、難燃性に対しての対応範囲を拡大する。また、難燃剤として(E)ハロゲン非含有リン酸エステルを用いることができるので、環境汚染の問題をも解決し得るものである。

以上のように、本発明のポリカーボネート樹脂は、すぐれた成形性、耐衝撃性、剛性、耐熱性、難燃性および帯電防止性を有し、さらにはハンドリング性や環境汚染の問題にも対応するものであり、電気・電子分野のハウジングのみならず、高機能を要求される各種部品としての性能を満足させる射出成形品を提供できるものである。従って、これらの分野への適用の拡大が期待される。

# 請求の範囲

- [1] (A) 芳香族ポリカーボネート樹脂50~95質量%および(B) 珪素含有無機充填剤 5~50質量%からなる成分100質量部当り、
  - (C)一般式(I)で表わされるスルホン酸ホスホニウム塩を0.5~5質量部 [化1]



[式中、 $R^1$ は炭素数 $1\sim 40$ のアルキル基、またはアリール基である。 $R^2\sim R^5$ は炭素数 $1\sim 10$ のアルキル基またはアリール基であり、これらは同じであっても、異なっていてもよい。 ] および、

(D) 一般式(II) で表わされるポリオキシアルキレンアルキルエーテル又はポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテル基を持つリン酸モノあるいはジエステルを0.0 5~3質量部

$$[R\!-\!O\!-\!(C_{_{_{_{_{1}}}}\!H_{_{_{2n}}}\!O})_{_{_{_{m}}}}]_{_{_{3-x}}}\!P(=\!O)\!-\!OH_{_{_{x}}}\quad (II)$$

[Rは炭素数1~18のアルキル基または炭素数1~18のアルキル基を有する置換フェニル基を表わし、nは2または3を、mは4~55、xは1または2の整数をそれぞれ表わす。]

含有することを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物

- [2] 珪素含有無機充填剤が、タルク、ガラス繊維、マイカ、ゼオライト及びワラストナイトから選ばれる少なくとも1種である請求項1記載のポリカーボネート樹脂組成物。
- [3] さらに、(E)ハロゲン非含有リン酸エステル系難燃剤を、前記(A)および(B)からなる成分100質量部当り、1~30質量部含有する請求項1または請求項2に記載のポ

- リカーボネート樹脂組成物。
- [4] さらに、(F)ゴム質重合体変性スチレン系樹脂を、前記(A)および(B)からなる成分 100質量部当り、1~30質量部含有する請求項1~3のいずれかに記載のポリカー ボネート樹脂組成物。
- [5] さらに、(G)コアシェルタイプグラフトゴム状弾性体を、前記(A)および(B)からなる 成分100質量部当り、1~20質量部含有する請求項1~4のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。
- [6] さらに、(H)フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンを、前記(A)および(B)からなる成分100質量部当り、0.05~2質量部含有する請求項1~5のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。
- [7] 請求項1~6のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物を成形したポリカーボネート樹脂成形体。
- [8] OA機器、電気・電子機器もしくは家庭電化機器のハウジングまたはその部品である請求項7に記載のポリカーボネート樹脂成形体。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006601

A. CLASSIFIC	CATION OF SUBJECT MATTER				
Int.Cl	7 C08L69/00, C08K3/34, 5/5393,	C08L27/18, 51/04,			
	71/02//(C08L69/00, 71:02)				
According to Int	ternational Patent Classification (IPC) or to both national	al classification and IPC			
B. FIELDS SE					
	Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)				
Tht Cl	Int.Cl <sup>7</sup> C08L69/00, C08K3/34, 5/5393, C08L27/18, 51/04,				
1110.01	71/02//(C08L69/00, 71:02)				
Documentation	searched other than minimum documentation to the exte	nt that such documents are included in the	e fields searched		
			1996-2005		
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2			1994-2005		
Electronic data l	Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)				
	A, REG)	sand substanta, where proceedings, search ve	This disea)		
·					
C. DOCUMEN	NTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where ap	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
E,A	JP 2005-105206 A (Asahi Kase	i Chemicals Corp.),	1-8		
	21 April, 2005 (21.04.05),				
	Claims; Par. No. [0024]				
	(Family: none)				
_					
A	JP 10-060248 A (Teijin Ltd.)	,	1-8		
	03 March, 1998 (03.03.98),				
	Claims; Par. Nos. [0025] to [	_0033]			
	(Family: none)				
A	JP 2002-226697 A (Idemitsu P	etrochemical Co	1-8		
A	Ltd.),	eciociiemicai co.,	1 0		
	14 August, 2002 (14.08.02),				
	Claims; Full text				
	& WO 2002/059205 A1				
× Further do	ocuments are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.			
* Special cate	egories of cited documents:	"T" later document published after the inte	ernational filing date or priority		
	lefining the general state of the art which is not considered ticular relevance	date and not in conflict with the applic the principle or theory underlying the i	ation but cited to understand		
-	ication or patent but published on or after the international	"X" document of particular relevance; the o			
filing date		considered novel or cannot be consi-	dered to involve an inventive		
	which may throw doubts on priority claim(s) or which is ablish the publication date of another citation or other	step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the o			
	on (as specified)	"Y" document of particular relevance; the considered to involve an inventive			
	eferring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	combined with one or more other such	documents, such combination		
	ublished prior to the international filing date but later than	being obvious to a person skilled in the			
the priority date claimed "&" document member of the same patent family			anny		
Date of the actua	al completion of the international search	Date of mailing of the international sear	ch report		
	e, 2005 (21.06.05)	12 July, 2005 (12.0			
	,	1, ==== (== (	,		
	ng address of the ISA/	Authorized officer			
Japane	se Patent Office				
Facsimile No.		Telephone No.			

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/006601

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	JP 2000-063650 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 29 February, 2000 (29.02.00), Claims; Par. Nos. [0033] to [0038] & EP 979840 A2 & US 6150443 A	1-8
A	JP 11-241010 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 07 September, 1999 (07.09.99), Claims; Full text (Family: none)	1-8
A	JP 2002-194227 A (Akishima Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 10 July, 2002 (10.07.02), Claims; Par. Nos. [0022] to [0024] (Family: none)	1-8

発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L69/00, C08K3/34, 5/5393, C08L27/18, 51/04, 71/02 // (C08L69/00, 71:02)

#### 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L69/00, C08K3/34, 5/5393, C08L27/18, 51/04, 71/02 // (C08L69/00, 71:02)

#### 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2005年

日本国実用新案登録公報

1996-2005年

日本国登録実用新案公報

1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

STN (CA, REG)

#### 関連すると認められる文献

し.	3 と 配められる 文制	
引用文献の カテゴリー*_	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, A	JP 2005-105206 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2005.04.21, 特許請求の範囲,段落番号【0024】,(ファミリーなし)	1-8
A	JP 10-060248 A (帝人株式会社) 1998.03.03, 特許請求の範囲,段落番号【0025】~【0033】,(ファミリーなし)	1-8

#### ▼ C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

#### \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用す る文献 (理由を付す)
- 「〇」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの。
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

#### 国際調査を完了した日

21.06.2005

国際調査報告の発送日

12,07,2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 特許庁審査官(権限のある職員)

3346

松浦 新司

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際出願番号 PCT/JP2005/006601

	E IN INC. TO LANGE THE INC.		
C (続き).	関連すると認められる文献		-
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは	は、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
<b>A</b> .	JP 2002-226697 A(出光石油化学株式会社 特許請求の範囲及び全文,& WO 2002/05920		1-8
A	JP 2000-063650 A(出光石油化学株式会社特許請求の範囲, 段落番号【0033】~A2 & US 6150443 A		1-8
A	JP 11-241010 A(出光石油化学株式会社) 特許請求の範囲及び全文,(ファミリーな		1-8
A	JP 2002-194227 A(昭島化学工業株式会社 特許請求の範囲,段落番号【0022】 リーなし)		1-8
,			
i			
		·	